

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-277871

(P2003-277871A)

(43) 公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース (参考)
C 2 2 C 27/02	1 0 2	C 2 2 C 27/02	1 0 2 Z 4 K 0 1 8
B 2 2 F 3/14	1 0 1	B 2 2 F 3/14	1 0 1 B

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2002-84726(P2002-84726)

(22) 出願日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区蔵が関 1-3-1

(72) 発明者 村上 敬

茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 伊藤 和博

京都市左京区吉田本町 京都大学大学院工

学研究科内

(72) 発明者 山口 正治

京都市左京区吉田本町 京都大学大学院工

学研究科内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Nb-Si-Al-Cr 四元系合金とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 1023K~1673Kの大気中で内部酸化を抑制するSiO<sub>2</sub>あるいはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の皮膜を形成し、優れた耐酸化性を示すことでNb基合金用コーティング材料として適用できる材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 (Nb, Cr) (Si, Al)<sub>2</sub> 単相からなるNb-Si-Al-Cr四元系合金であり、Nb-56原子%Si-11原子%Al-3原子%Crの組成になるようにNb、Si、Al、Cr粉末を混合し、真空中あるいはアルゴンガス雰囲気中、グラファイト製の表面温度1323Kで放電プラズマ焼結による仮焼結後、仮焼結体を粒径50ミクロン以下まで粉砕、粉末化し、グラファイト製の表面温度1323K、加圧力20~80MPaで再焼結することにより、1023K~1673Kの大気中で、内部酸化を抑制するSiO<sub>2</sub> (1273K未満)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜 (1273K以上) を形成し、優れた耐酸化性を示す組成Nb-56原子%Si-11原子%Al-3原子%CrのNb-Si-Al-Cr四元系合金を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (Nb, Cr) (Si, Al)<sub>2</sub> 単相からなるNb-Si-Al-Cr四元系合金。

【請求項2】 Nb-56原子%Si-11原子%Al-3原子%Crである請求項1に記載したNb-Si-Al-Cr四元系合金。

【請求項3】 Nb-56原子%Si-11原子%Al-3原子%Crの組成になるようにNb、Si、Al、Cr粉末を混合し、真空中あるいはアルゴンガス雰囲気中、型の表面温度1323Kで放電プラズマ焼結による仮焼結後、仮焼結体を粒径50ミクロン以下まで粉碎し、型の表面温度1323K、加圧力20～80MPaで再焼結することにより得られるNb-Si-Al-Cr四元系合金の製造方法。

【請求項4】 請求項1又は2に記載されたNb-Si-Al-Cr四元系合金をNb基合金のコーティング用材料として用いること。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、火力発電用Ni基超合金製空冷翼に置き換わる超高温用構造材料の一候補とされながら、高温で酸化しやすいことで実用化への大きな障害となっているNb基合金のコーティング用材料として応用される。

## 【0002】

【従来の技術】火力発電の熱効率を改善するために、現在空冷翼として用いられているNi基超合金製部材をより高融点の材料に置き換えることが検討されている。Nb基合金はNi基超合金より融点が約1000K高く、比重もNi基超合金と同程度であるため、Ni基超合金に置き換わる材料の有力候補として期待され、研究されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Nb基合金は高温における耐酸化性が悪く、実用化への大きな障害となっている。この障害を克服する方法として、Nb基合金上に同合金と組成が近く、耐酸化性に優れる化合物をコーティングすることが考えられる。しかし、今までこのような条件を満たすNb系材料は発見されてこなかった。本発明は1023K～1673Kの大気中で内部酸化を抑制する皮膜を形成し、優れた耐酸化性を示す材料を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決すべく、鋭意研究した結果、(Nb, Cr) (Si, Al)<sub>2</sub> 単相からなるNb-Si-Al-Cr四元系合金を用いれば、大気中1023K付近および1273K～1673Kで表面にそれぞれ内部酸化を抑制するSiO<sub>2</sub>あるいはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜を形成し、耐酸化性に優れていることを見出した。とくに、組成Nb-56原子%Si-11原子%Al-3原子%CrのNb-Si-Al-Cr四元系合金は、1023K～1673Kの大気中で、内部酸化を抑制するSiO<sub>2</sub> (1273K未満)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜 (1273K以上) を効率よく形成し、優れた耐酸化性を示す組成であることがわかつ

た。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明は、(Nb, Cr) (Si, Al)<sub>2</sub> 単相からなるNb-Si-Al-Cr四元系合金ならば、どれでも良いが、とくに本発明の典型的な組成であるNb-56原子%Si-11原子%Al-3原子%Cr合金とその製造方法について、詳述する。本発明の典型例は、ニオブ合金の内、内部酸化を抑制する皮膜を形成せず、優れた耐酸化性を示さない従来のNbSi<sub>2</sub> (組成Nb-67原子%Si) について、当該組成中の11原子%のSiをAlに、3原子%のNbをCrに置換すると格別の効果が得られる。

【0006】Nb、Si、Al、Cr濃度を系統的に変化させたNb-Si-Al-Cr四元系放電プラズマ焼結体について、組成と相の関係および高温における耐酸化性を評価した結果、効率よく、1023K～1673Kにおいて焼結体表面に内部酸化を抑制するSiO<sub>2</sub> (1273K未満) あるいはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1273K以上) 皮膜を形成し、優れた耐酸化性を示すのは、ほぼ(Nb, Cr) (Si, Al)<sub>2</sub> 単相からなる組成Nb-56原子%Si-11原子%Al-3原子%CrのNb-Si-Al-Cr四元系合金であることが明らかになった。

【0007】そして、Si濃度を56原子%より大きくした場合は、(Nb, Cr) (Si, Al)<sub>2</sub> 相と融点が高いSi相の2相共存になり、Si濃度が56原子%未満の場合は(Nb, Cr) (Si, Al)<sub>2</sub> 相と1023K～1673Kで保護皮膜が形成されないNb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相との2相共存になり、効率が悪くなる。この点から、Si濃度を56原子%とした場合が効率よく、1023K～1673Kの高温で内部酸化を抑制する皮膜を形成し耐酸化性に優れるNb-Si-Al-Cr四元系合金が得られることが判明した。

【0008】また、Al濃度を11原子%より大きくした場合は、(Nb, Cr) (Si, Al)<sub>2</sub> 相と1273K以下で耐酸化性に劣るNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>相の2相共存になり、Al濃度が11原子%未満の場合は(Nb, Cr) (Si, Al)<sub>2</sub> 単相であるものの、1023K～1673Kで内部酸化を抑制する皮膜が形成されにくくなる。この点から、Al濃度を11原子%とした場合は、効率よく、1023K～1673Kの高温で内部酸化を抑制する皮膜を形成し、耐酸化性に優れるNb-Si-Al-Cr四元系合金が得られる。

【0009】さらに、Cr濃度が3原子%より大きい場合は、(Nb, Cr) (Si, Al)<sub>2</sub> 相と1273K以上で耐酸化性に劣る(Cr, Nb) (Si, Al)<sub>2</sub> 相の2相共存になり、Cr濃度が3原子%未満の場合は(Nb, Cr) (Si, Al)<sub>2</sub> 単相であるものの、1023K～1673Kで内部酸化を抑制する皮膜が形成されにくくなる。この点から、Cr濃度を3原子%とした場合は、効率よく、1023K～1673Kで保護皮膜を形成し耐酸化性に優れるNb-Si-Al-Cr四元系合金が得られる。

【0010】一方、Nb、Si、Al、Cr混合粉末の放電プラズマ焼結時の型(グラファイト製が好ましく用いられる)の表面温度を1323Kとした理由は、1323Kより高温の場合、試料の一部溶解が起こり、1323K未満の場合、非平衡な相が形成され、(Nb, Cr) (Si, Al)<sub>2</sub> 単相から構成さ

れる焼結体が得にくいためである。また放電プラズマ焼結を真空中あるいは不活性ガス雰囲気中（アルゴンガスが好ましく用いられる）で行う理由は、焼結中原料粉末およびグラファイト製型などの酸化を抑制するためである。さらに1回仮焼結を行った後、仮焼結体を粒径50ミクロン以下まで粉末化し再焼結を行った理由は、Nb、Si、Al、Cr混合粉末を1回焼結しただけでは均一な組織を持つ焼結体が得られないためである。

【0011】さらに再焼結時加圧する圧力を20～80MPaとした理由は、20MPa未満の場合緻密な焼結体が得られず、80MPaより加圧が大きい場合グラファイト製型が割れやすくなるためである。

【0012】NbSi<sub>2</sub>金属間化合物はNb-Si二元系では最も耐酸化性が良好であるが、高温で内部酸化を抑制するSiO<sub>2</sub>皮膜を形成せず酸化の抑制が不充分であるので、本発明は、(Nb, Cr)(Si, Al)<sub>2</sub>単相からなるNb-Si-Al-Cr四元系合金が目的を達成できることを見出したものである。とくに、このNbSi<sub>2</sub>中の11原子%SiをAlに置換し、3原子%NbをCrに置換した組成になるようにNb、Si、Al、Cr粉末を混合後、放電プラズマ焼結することにより得られたNb-56原子%Si-11原子%Al-3原子%Cr合金Nb-Si-Al-Cr四元系合金は、大気中1023K～1673Kで表面に内部酸化を抑制するSiO<sub>2</sub>あるいはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜を形成し、優れた耐酸化性を示す。

【0013】次に実施例を詳述するが、本発明が実施例に示す構成に限定されることなく、いろいろな実施の態様が可能であることは言うまでもない。

(実施例1) Nb(純度99.8%、-325 mesh)、Si(純度99.9%、-300 mesh)、Al(純度99.5%、-325 mesh)、Cr(純度99.9%、-300 mesh)粉末を組成がNb-56原子%Si-11原子%Al-3原子%Crになるように秤量混合し、ボールミルで1時間混合した後、グラファイト製の表面温度132

3Kで放電プラズマ焼結による仮焼結を行った。さらに得られた仮焼結体を粒径50ミクロン以下まで粉碎、粉末化後、グラファイト製の表面温度1323K、加圧力50MPa、保持時間1.8ksの条件で放電プラズマ焼結による再焼結を行った。

【0014】再焼結して得た焼結体を乾燥空气中1023K～1673Kで保持したときの連続重量変化を図1に示す。この温度域におけるNb-56原子%Si-11原子%Al-3原子%Cr焼結体の重量変化は、非常に小さく、優れた耐酸化性を示すことが示された。

【0015】乾燥空气中1023K及び1573Kで120時間保持したNb-56原子%Si-11原子%Al-3原子%Cr焼結体表面付近の断面組織写真を図2(a)、(b)にそれぞれ示す。1023K、1573K付近で当該焼結体表面にはそれぞれSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の保護皮膜が形成され、焼結体内部への酸化の進行が大幅に抑制されていることが示された。実施例のものは、同合金と組成が近く、Nb基合金上に耐酸化性に優れた化合物として被膜を形成したり、コーティングすることができる。

【0016】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明組成のNb-Si-Al-Cr四元系合金は大気中1023K～1673Kで内部酸化を抑制するSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜を形成して非常に優れた耐酸化性を示し、耐酸化性に劣る従来のNb基合金用耐酸化コーティング材として応用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】乾燥空气中1023K～1673Kで保持したNb-56原子%Si-11原子%Al-3原子%Cr焼結体の連続重量変化図。

【図2】乾燥空气中(a)1023K及び(b)1573Kで120時間保持したNb-56原子%Si-11原子%Al-3原子%Cr焼結体表面付近の断面組織写真。

【図1】

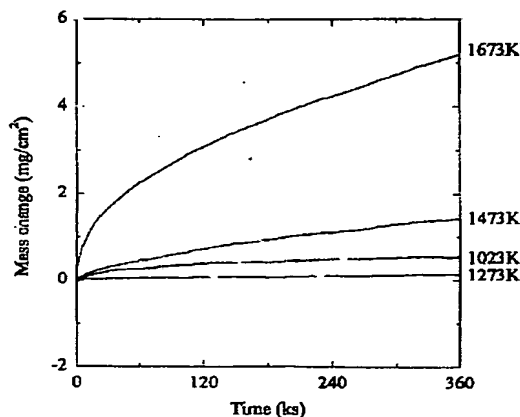


図1 乾燥空气中1023K～1673Kで保持したNb-56Si-11Al-3Cr(原子%)金属間化合物の連続重量変化

【図2】

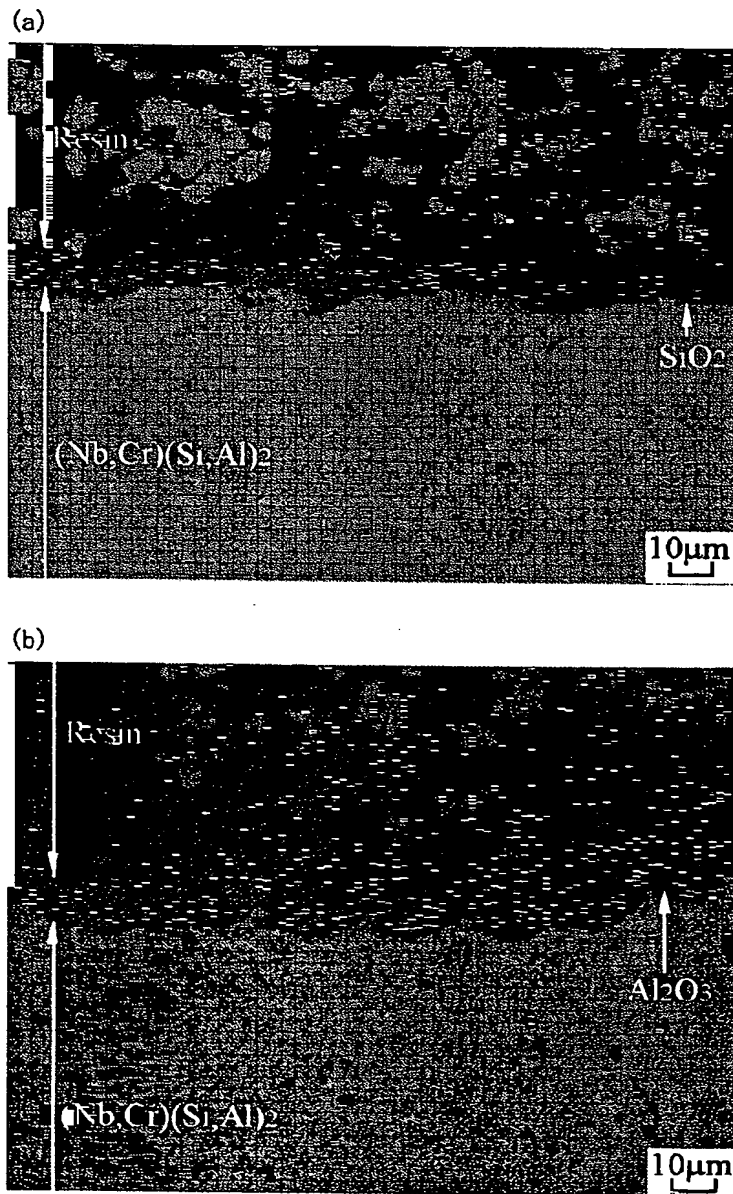


図2 乾燥空气中(a)1023K及び(b)1573Kで120時間保持したNb-56Si-11Al-3Cr  
(原子%) 金属間化合物表面付近の断面組織写真

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K018 AA40 BA08 BA20 BC08 BC12  
DA31 DA32 EA22 EA25 KA07